

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 5 - 1 1 4 9 8

(43) 公開日 平成 5 年 (1 9 9 3) 1 月 2 2 日

(51) Int. Cl. ⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G03G 9/087

7144-2H

G03G 9/08

381

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平 3 - 1 9 1 1 9 7

(22) 出願日 平成 3 年 (1 9 9 1) 7 月 5 日

(71) 出願人 0 0 0 0 0 1 0 0 7

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号

(72) 発明者 鶴飼 俊幸

東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キ

ヤノン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 豊田 善雄 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 トナーの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 染顔料が結着樹脂中に均一に分散し、かつトナー中に溶剤が残存しないトナーの製造方法を提供することにある。

【構成】 本発明は、マスターバッチを用いる電子写真用トナーの製造方法であって、該マスターバッチが、少なくともトナーに使用する結着樹脂と染顔料を有する原材料混合物に対して 1 0 ~ 3 0 重量部の溶剤を添加して混練し作製され、かつ該溶剤の沸点が結着樹脂の T_g (ガラス転移点) ± 1 0 °C であることを特徴とするトナーの製造方法である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 マスターバッチを用いる電子写真用トナーの製造方法であって、該マスターバッチが、少なくともトナーに使用する結着樹脂と染顔料を有する原材料混合物に対して 10～30 重量部の溶剤を添加して混練し作製され、かつ該溶剤の沸点が結着樹脂の Tg（ガラス転移点）±10℃であることを特徴とするトナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子写真用複写装置に用いるトナーの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 電子写真用トナーは、結着樹脂、染顔料、荷電制御剤及びワックス等を含有する原材料を、混合、熔融混練し、粉碎、分級して得られる。この際重要な点は、染顔料や荷電制御剤を結着樹脂中に均一な状態にまで分散させることである。分散不良が生じると、帯電特性が悪化し、高温下においてカブリやトナー飛散が発生する。特にカラートナーにおいては、鮮明な色調を得るためには良好な分散を行う必要がある。

【0003】 現在では、トナーに使用する結着樹脂に染顔料をトナーよりも多量に含有するマスターバッチを作製し、それに同じ結着樹脂、荷電制御剤及びワックス等を加えて希釈混練をする方法が一般的である。マスターバッチの作製は、樹脂と染顔料を前混合し、それを二本ロール等で混練する製造方法が主である。しかし、この方法では、顔料が樹脂に十分に濡れず、カラートナーに要求される鮮明な色調や着色力を満足できていないのが現状である。類似した方法では、例えば特開昭 62-30259 号公報には、上記の方法で作製したマスターバッチを微粉碎した後に残りの樹脂を配合し、熔融混練を行う方法が記載されているが、マスターバッチでの分散の度合いが最終的にトナーの分散性を大きく左右すると考えられ、効果のほどは疑問である。又、特開昭 63-205664 号公報では、マスターバッチ作製時に前述の方法を用いて強い剪断力をかけ、希釈練りでは弱い剪断力をかける方法が記載されているが、それだけでは十分な効果が得られるとは思えない。

【0004】 その他の方法としては、例えば溶剤中に原材料を溶解し混合した後に溶剤を蒸発させてマスターバッチを作製する方法が特開昭 61-156054 号公報に記載されているが、溶液状の混合物を攪拌しただけでは十分な剪断力がかからないために顔料の十分な分散が達成できるかどうか疑問である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、上述の如き欠点を解決したトナーの製造方法を提供するものである。

【0006】 すなわち、本発明の目的は、染顔料が結着

樹脂中に均一に分散した電子写真用トナーの製造方法を提供するものである。

【0007】 更に別の目的は、トナー中に溶剤が残存しないトナーの製造方法を提供するものである。

【0008】 又、別の目的は、帯電性が良く、鮮明な色調のフルカラートナーの製造方法を提供するものである。

【0009】

【課題を解決するための手段及び作用】 本発明はマスターバッチを用いる電子写真用トナーの製造方法であって、該マスターバッチが、少なくともトナーに使用する結着樹脂と染顔料を有する原材料混合物に対して 10～30 重量部の溶剤を添加して混練し作製され、かつ該溶剤の沸点が

結着樹脂の Tg（ガラス転移点）±10℃

であることを特徴とするトナーの製造方法に関する。

【0010】 即ち、本発明の特徴は、マスターバッチの作製時に溶剤を添加することである。まず初めに樹脂と顔料を前混合し、それに溶剤を加えて加熱しつつ混練する。混練物を粉碎し、加熱乾燥して残溶剤を除去し、マスターバッチを得る。これに結着樹脂及び荷電制御剤等を添加して加熱混練し、粉碎、分級してトナーを得る。本発明は、溶液中に原材料を溶解し混合してマスターバッチを得る特開昭 61-156054 号公報とは明らかに異なり、この方法を採用することにより、従来の方法で作製したマスターバッチと比較して良好な分散が得られた。

【0011】 しかし、この方法では乾燥工程で溶剤が十分に抜けず、トナー中に溶剤が多く残存するという問題点が発生した。乾燥工程では通常マスターバッチを粉碎し微粒子化して表面積を増大させ、溶剤の沸点以上に加熱し乾燥を行う。しかし、結着樹脂の Tg よりも 10～20℃ 以上の温度をかけると表面が熔融状態となり、粒子の合一により粒子が徐々に大きくなるため、表面積が減少して溶剤が抜けにくくなる。そこで、沸点が結着樹脂の Tg に近い溶剤を用いることでその問題点を解決した。即ち、結着樹脂の Tg と溶剤の沸点が接近しているため、表面が熔融状態になるまで高温をかける必要がなくなり、表面積が減少することなく溶剤の乾燥を行うことが可能となる。溶剤の沸点は結着樹脂の Tg ±10℃ が望ましい。10℃ 以上に低いと混練時に溶剤が蒸発して混練が著しく困難となる。又、10℃ 以上に高いと乾燥が困難となり、樹脂中の残溶剤が増大する。

【0012】 この製造方法で作製したマスターバッチを使用したトナーは、トナー中の残溶剤量はほとんど無視しえるまで減少しており、従来の方法で作製したマスターバッチと比較して非常に良好な分散が得られた。着色力の向上により色調が非常に鮮明になり、また、分散が良好なため、従来よりも格段に透過性の良い OHP を作製することが可能となった。更に、高温高湿下でも良好

な帯電特性が得られ、カブリ、飛散等が発生することもない。

【0013】マスターバッチを作製する方法は、ロールミル、ニーダー、エクストルuder等公知のものが使用可能であるが、溶剤の蒸発を防ぐため、密封式のものが望ましい。

【0014】本発明に使用する溶剤及び結着樹脂は、各々公知のものがすべて使用可能で、溶剤の沸点と結着樹脂のT_gとが上記の関係を満足する組合せにて使用すれば良い。

【0015】溶剤としては、例えばメタノール、エタノール等のアルコール、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン、トルエン、キシレン等の炭化水素、エチルエーテル等のエーテルなどが挙げられる。

【0016】結着樹脂としては、たとえばポリスチレン、ポリp-クロルスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の単重合体、スチレン-p-クロルスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン-α-クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタ

ジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ポリアミド、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族または脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどが単独或は混合して使用できる。

【0017】着色剤としては公知の染料料、例えばフタロシアニンブルー、インダスレンブルー、ピーコックブルー、パーマネントレッド、レーキレッド、ローダミンレーキ、ハンザイエロー、パーマネントイエロー、ベンジジンイエロー等広く使用することができる。

【0018】更に必要によって加える帯電制御剤としては、アミノ化合物、第4級アンモニウム化合物、及び有機染料、特に塩基性染料及びその塩、ニグロシン塩基、サリチル酸キレート化合物等が挙げられる。

【0019】なお、結着樹脂のT_g（ガラス転移点）は、示差熱分析測定装置DSC-7（Perkin-Elmer社製）を用い、ASTM D3418-82法に準じて測定した。

【0020】

【実施例】以下、実施例を持って本発明を詳細に説明する。処方①～③でマスターバッチ①～③を用意した。

処方①：

| | |
|-------------------------|-------|
| 不飽和ポリエステル樹脂 | 60重量部 |
| 銅フタロシアニン顔料 | 40重量部 |
| (C. I. Pigment Blue 15) | |

処方②：

| | |
|-------------------------|-------|
| 不飽和ポリエステル樹脂 | 70重量部 |
| キナクリドン顔料 | 30重量部 |
| (C. I. Pigment Red 122) | |

①、②に使用した結着樹脂のT_gは58℃である。

処方③：

| | |
|-------------------------|-------|
| スチレン-アクリル樹脂 | 60重量部 |
| 銅フタロシアニン顔料 | 40重量部 |
| (C. I. Pigment Blue 15) | |

③に使用した結着樹脂のT_gは74℃である。

マスターバッチ①：

| | |
|----------------|--------|
| 処方① | 100重量部 |
| アセトン（沸点：56.2℃） | 20重量部 |

マスターバッチ②：

| | |
|----------------|--------|
| 処方② | 100重量部 |
| アセトン（沸点：56.2℃） | 20重量部 |

マスターバッチ③：

| 5 | 6 |
|--|--|
| 処方① | 1 0 0 重量部 |
| メチルエチルケトン (沸点: 7 9 . 6 °C) | 2 0 重量部 |
| マスターバッチ④: | |
| 処方① | 1 0 0 重量部 |
| トルエン (沸点: 1 1 0 . 6 °C) | 2 0 重量部 |
| マスターバッチ⑤: | |
| 処方③ | 1 0 0 重量部 |
| メチルエチルケトン (沸点: 7 9 . 6 °C) | 2 0 重量部 |
| ①～⑤とも同様に密封式ニーダーで混練し、1 mmのメッシュをパスするよう粉碎して、①、②は6 0 °C、③、⑤は8 0 °C、④は1 1 0 °Cで3時間乾燥した。 | マスターバッチ⑥: 処方①を二本ロールを用いて乾式で混練し、1 mmのメッシュをパスするよう粉碎した。 |
| マスターバッチ① | 【0 0 2 1】実施例 1 |
| 不飽和ポリエステル樹脂 | 1 2 重量部 |
| 荷電制御剤 | 8 8 重量部 |
| 上記の混合物を二軸式押し出し機で混練し、ジェットミルで微粉碎し、分級し、平均粒径8 . 5 μmの分級品を得た。これに0 . 7 %の疎水性シリカ (商品名R - 9 7 2、日本アエロジル社製) をヘンシェルミキサーで外添してトナーを作製した。このトナー中の残溶剤量をガスクロマトグラフィーで測定したところ、1 0 p p mしか検出されなかった。このトナーをキャリア (樹脂コートフエライト粉、平均粒径7 0 μm) と混合し、トナー濃度5 %の現像剤とした。 | 4 重量部 |
| マスターバッチ② | 【0 0 2 2】この現像剤を使用して、図1に示すOPC感光ドラムを有した、カラー電子写真装置を具備したフルカラー複写機 (商品名CLC - 1、キヤノン製) を用いて3 0 °C、8 0 %の高温高湿下で1 . 5万枚の複写試験を行った。その結果、トナー飛散の発生はなく、カブリのない鮮明な色調の画像が得られた。又、画像濃度1 . 5の画像を得るために、0 . 6 2 m g / c m ² のトナーしか必要としなかった。 |
| 不飽和ポリエステル樹脂 | 【0 0 2 3】実施例 2 |
| 荷電制御剤 | 1 6 重量部 |
| 実施例1と同様にしてトナーを作製した。このトナー中の残溶剤量をガスクロマトグラフィーで測定したところ、1 5 p p mしか検出されなかった。実施例1と同様にして3 0 °C、8 0 %の高温高湿下で1万枚の複写試験を行った結果、トナー飛散、カブリのない鮮明な色調の | 8 4 重量部 |
| マスターバッチ⑤ | 4 重量部 |
| スチレン-アクリル樹脂 | 画像が得られた。又、画像濃度1 . 5の画像を得るために、0 . 6 4 m g / c m ² のトナーしか必要としなかった。 |
| 荷電制御剤 | 【0 0 2 4】実施例 3 |
| 実施例1と同様にしてトナーを作製した。このトナー中の残溶剤量をガスクロマトグラフィーで測定したところ、3 0 p p mしか検出されなかった。実施例1と同様にして3 0 °C、8 0 %の高温高湿下で1 . 5万枚の複写試験を行った結果、トナー飛散、カブリのない鮮明な色 | 1 2 重量部 |
| マスターバッチ③ | 8 8 重量部 |
| 不飽和ポリエステル樹脂 | 4 重量部 |
| 荷電制御剤 | 調の画像が得られた。又、画像濃度1 . 5の画像を得るために、0 . 6 5 m g / c m ² のトナーしか必要としなかった。 |
| 実施例1と同様にしてトナーを作製した。このトナー中の残溶剤量をガスクロマトグラフィーで測定したところ、2 0 0 p p mの溶剤が検出された。 | 【0 0 2 5】比較例 1 |
| マスターバッチ④ | 1 2 重量部 |
| 不飽和ポリエステル樹脂 | 8 8 重量部 |
| 荷電制御剤 | 4 重量部 |
| 実施例1と同様にしてトナーを作製した。このトナー中の残溶剤量をガスクロマトグラフィーで測定したところ、3 5 0 p p mの溶剤が検出された。 | 【0 0 2 6】比較例 2 |
| マスターバッチ⑥ | 1 2 重量部 |
| | 8 8 重量部 |
| | 4 重量部 |
| | 【0 0 2 7】比較例 3 |
| | 1 2 重量部 |

7

不飽和ポリエステル樹脂

荷電制御剤

実施例 1 と同様にしてトナーを作製したが、画像濃度 1.5 の画像を得るためには、 $0.75 \text{ mg} / \text{cm}^2$ のトナーを必要とした。

【 0 0 2 8 】

【発明の効果】以上説明したように、本発明を用いることにより、結着樹脂中に溶剤が残存することなく染顔料及び荷電制御剤の均一な分散が達成され、高温高湿下で

8

88重量部

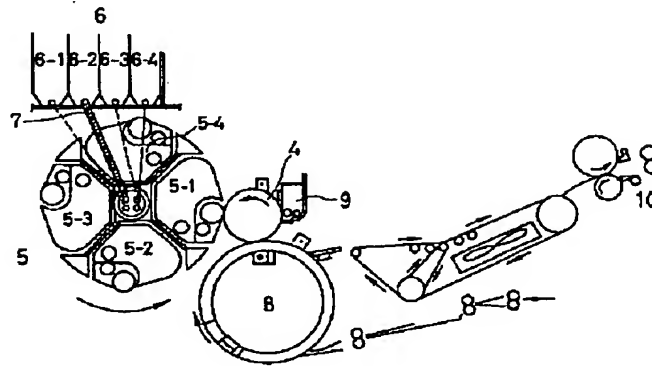
4重量部

も帯電性の良い色調の優れた電子写真用トナーを製造することができ、本発明が工業的に非常に有用であることが分かる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】耐刷試験に使用した複写機を概略的に示したものである。

【図 1】



- 4 : 感光ドラム
- 5 : 回転複写装置
- 6 : 搬送ローラー
- 7 : 搬送ケーブル
- 8 : 転写ドラム
- 9 : クリーナー
- 10 : 定着装置

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-011498

(43)Date of publication of application : 22.01.1993

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

(21)Application number : 03-191197

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 05.07.1991

(72)Inventor : UKAI TOSHIYUKI

(54) PRODUCTION OF TONER

(57)Abstract:

PURPOSE: To uniformly disperse a dye or pigment in binding resin and to produce a toner contg. no residual solvent.

CONSTITUTION: When a toner for electrophotography is produced with a master batch, this master batch is prepd. by adding 10-30 pts.wt. solvent to a starting material mixture contg. at least a dye or pigment and binding resin used in the toner and kneading them. The b.p. of the solvent is the glass transition temp. of the binding resin \pm 10° C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

30.06.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3047305

[Date of registration]

24.03.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]